

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-284771

(43)Date of publication of application : 15.12.1986

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 5/08

(21)Application number : 60-125714

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.06.1985

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a developing density by forming a latent image in a latent image holding layer provided the amorphous silicon photosensitive body followed by developing the latent image using a toner contg. a specific polyester resin therein.

CONSTITUTION: The latent image is formed on the latent image holding layer provided the amorphous silicon photosensitive body. The prescribed latent image is developed using the toner having ≤ 5000 PPM a moisture content and contg. the polyester which has $50W70^{\circ}$ C a glass transition point Tg. and 0.2W0.8 a ratio of an acid value to a hydroxy value. The polyester resin used to the binding resin of the toner is composed of an acid component and an alcohol component. The acid component is comprised a dicarboxylic acid such as a phthalic acid and a polycarboxylic acid as a main component. The alcohol component is comprised an etherified diphenol mixture. The electric charge controlling agent usable to the toner is composed of an org. salt or a complex salt contg. more than two valent metal, thereby obtaining a good picture density.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑱ 公開特許公報 (A) 昭61-284771

⑲ Int.CI.

G 03 G 9/08
5/08

識別記号

105

厅内整理番号

7381-2H
7381-2H

⑳ 公開 昭和61年(1986)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

㉑ 発明の名称 画像形成法

㉒ 特願 昭60-125714

㉓ 出願 昭60(1985)6月10日

㉔ 発明者 小林廣行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ㉕ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ㉖ 代理人 弁理士 丸島儀一

明細書

1. 発明の名称

画像形成法

2. 特許請求の範囲

潜像保持層上に電気的潜像を形成する工程と、トナー保持部材上に配されたトナーが上記潜像を現像する工程と、得られたトナー像を被写体部材へ転写する工程とを有する画像形成法に於て、アモルファスシリコン感光体を具備する潜像保持層に潜像を形成し、ガラス転移点(T_g)が50~70°Cであり、酸価の水酸基価に対する比率が0.2~0.8であるポリエチル樹脂を含有し、水分吸湿量が5000PPM以下であるトナーを使用して該潜像を現像することを特徴とする画像形成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法或いは静电印刷法などに於ける画像形成法に関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-239

10号公報(米国特許第3,666,363号明細書)及び特公昭43-24748号公報(米国特許第4,071,361号明細書)等に記載されている如く、多數の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。また、電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末霧法及びファーブラシ現像法、液体現像法等多數の現像法が知られている。これらの現像法に於て、特にトナー及びキャリヤーを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像

法などが広く実用化されている。これらは方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法である。また、近年は、2成分現像法の問題点を回避したトナーのみによる一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されているが、中でも、磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法にすぐれたものが多い。

これらの現像法などに用いられるトナーとしては、従来、天然、あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。更に、第3物質を種々の目的で添加した現像微粉末を使用することも知られている。現像されたトナー画像は、必要に応じて紙などの転写材に転写され定着される。トナー画像の定着方法としては、トナーをヒーター或いは加圧熱ローラーなどにより加熱熔融して支持体に融着固化させる方法、有機溶剤によりトナーのバイオレット樹脂を軟化あるいは溶解し支持体に定着する方法、加圧によりトナーを支持体に定着する方法などが知られている。

それへの対策が急務とされている。上述のように、現在、実用化され、電子複写機に応用されている感光体は、感度、耐久性、画質、無公害性、など全てにわたって満足されるものではなく、それぞれの感光体の持つ問題点を、トナーあるいはプロセス的に補うことにより、電子複写機は製品として、市場化されているのが現状である。

近年、電子複写機はカラー化、バーソナル化、インテリジェント化と多様化し、メンテナンスフリーを指向するにつれ、新たな特性を有し、高い安定性及び低いコストを持った感光体が望まれ、開発が進められている。その中でも、A-Siが現有の感光体に変るべきものとして注目されつつある。

A-Siは可視領域全域にわたって高い感光度をもつため、半導体レーザーやカラー用にも対応できる。また表面硬度が高く、長寿命が期待でき、ピツカース硬度で1500～2000を有し、現有で最も耐久性、耐摩耗性を持つと

光導電物質で、電子写真用感光体として、現在公知のものとしては、Se, CdS, OPC（有機系感光体）、アモルファスシリコン（以後A-Siと呼ぶ。）等がある。

Se系の感光体は、電子写真技術の創成期から用いられた伝統的な感光体であり、その特性としての感光度、耐久性が良好なため、実用における適用は数多くなされている。現在では、純セレンに比べ感色性が伸び、感光度が高いSeTeが主に使用されているが、これでも、Se感光体が本質的に所有している、耐熱性、耐摩耗性、機械強度、経時安定性に問題を有している。すなわち、手を触れたり、息を吹きかけたり、温度の上昇、クリーニング装置による摩擦接触により、結晶化しやすく、性能の劣化を招きやすい。また毒性があるため廃棄等の処理に注意が必要である。

OPC系は、すぐれた増感剤の発見や増感法の開発により、かなり実用はなされているが、耐摩耗性、耐久性に問題点を有しているため、

いわれるCdS感光体の数倍である20～50万枚の耐刷性能を持っている。耐熱性に対しても、電子複写機の実用レベルの範囲に於いて十分使用出来るものである。

しかし、このような利点の反面、低コスト化、量産化に問題を有している。一般的に、A-Si感光体の膜厚に対応する、表面暗電位は20～30V/μと言われている。現在、実用化されている感光体の表面暗電位は、CdS系では最低でも500V、Se系、OPC系では、600～800Vが必要である。この電位をA-Siで達成するためには少なくとも、30μ以上の膜厚が必要であり、種々の特性の変動、環境の相違による感度の低下を考慮すると、40μ以上なければならない。このため、その膜厚を得るためにA-Siの製造コストの上昇、生産能力の低下は避けられない問題として生ずることになる。また膜厚の増加は、製造工程時、A-Si膜の異常成長を引き起こしやすくなり、部分的に不均一なA-Si膜が出

来、画像にムラを生じ実用上使用不可能となる。このような問題に対し、A-SI感光体の量産性とコストの面、性能面の両面を満足しうるものとして、5~25μ薄膜化が提案されている。けれども、この方法においては、低電位で現像し、かつ、高湿下で、ドラム付着の少ないトナーを選択しなければならない。というのは、A-SI膜の薄膜化は、コスト及び生産能力、感光特性を満足しうるもの、表面電位がはなはだ低下してしまうことと、高湿下で、トナーがドラム表面に付着し、感光特性を低下させ、画質的に画像流れが発生しやすくなるという問題点を有している。すなわち、前述のように20~30V/μのA-SI膜であるため、薄膜化によって、5~25μの膜厚となると、表面暗電位は最高でもせいぜい500V、安定的に使用しうる電位は300~400Vとなる。このような電位で十分なベタ黒を得ることは極めて困難である。

このような条件下で、薄膜化したA-SI感

- (1) 極性官能基を有する樹脂ほど帶電しやすい。
- (2) 電子吸引性の官能基を有する樹脂は負に帶電しやすい。
- (3) 極性基の空間配置が帶電に影響を及ぼす。
- (4) 極性基の存在はトナーの耐湿性、凝聚性に影響を与える。
- (5) 荷電制御剤と結着樹脂の相溶性及び分散性が帶電性に影響する。

またA-SI感光体の薄膜化は、耐コロナ性が悪くなり、連続複写などの繰り返しのコロナの照射により、ドラム表面の劣化が生じ、画像流れが発生しやすくなる。特にこの現象は、高温高湿下において発生しやすい。高温高湿環境下では、ドラムへ水分が付着しやすくなり、また十分クリーニングされなかった残存トナーの影響やトナー中のある種の成分が劣化ドラム表面へ移行するなど諸条件が重なりあって、画像流れが発生すると思われる。特にトナーに関してても、吸湿しやすい成分を含有したもの、耐コ

光体を実用的に使用しうるためには低電位で現像することの出来る、高い帶電能力を有したトナーを用いなければならない。というのは、現像の原動力Fは

$$F = qE \text{ と表わすことができる。}$$

[q はトナーの電荷を示し。]

[E は現像時の電界強度を示す。]

$$\text{また } E = \frac{V}{d} \text{ であるから。}$$

$$\text{現像力 } F \text{ は, } F = q \frac{V}{d} \text{ となる。}$$

[d は感光体とトナー層との距離を示し。]

[V は感光体の表面電位を示す。]

これにより、d、Vが一定の時はqが大きければ大きいほど現像能力は高くなる。しかるに低電位で現像するためには、一定の摩擦により、帶電しやすく、かつ、高い電荷が得られるものでなければならない。

本発明者等はこのような推論にもとづき、高い摩擦帶電性が得られるものを種々の結着樹脂について検討の後、以下に知見が得られた。

ロナ性の悪い成分や、軟質成分を含み、クリーニング装置により、除去しづらくドラム表面にこすりつけられやすいもの、トナー流動性が悪いものは、高湿下では水分の介在により、さらにコロナ劣化したドラム面への汚染を助長するものである。

本発明者等は、A-SI感光体に適用し得る高い荷電特性を有し、ドラム表面への汚染の少ない結着樹脂及び高湿下において水分吸湿量の少ないトナーについて、鋭意検討し、本発明を完成した。

しかるに本発明の目的は、低い表面暗電位を有するA-SI感光体を用いて、良好な画像濃度の得られる画像形成法を提供するものである。

また別の目的は、高湿高湿下において、画像流れのない画質が得られる画像形成法を提供するものである。

また別の目的は高湿下で、A-SI感光体表面へのトナー汚染の少ない画像形成法を提供す

るものである。

また別の目的はカブリのない鮮明な画像を与える画像形成法を提供するものである。

また別の目的は環境依存性の少ない画像形成法を提供するものである。

また別の目的はくり返し複写によっても劣化しない画像の得られる画像形成法を提供するものである。

すなわち、本発明は潜像保持層上に電気的潜像を形成する工程と、トナー保持部材上に配されたトナーが上記潜像を現像する工程と、得られたトナー像を被転写部材へ転写する工程とを有する画像形成法に於て、アモルファスシリコン感光体を具備する潜像保持層に潜像を形成し、ガラス転移点(T_g)が50~70°Cであり、酸価の水酸基価に対する比率が0.2~0.8であるポリエステル樹脂を含有し、水分吸湿量^{以下}が~~±0.00~~^{±0.00}5000PPMであるトナーを使用して該潜像を現像することを特徴とする電子写真用トナーを用いる画像形成法に関する。

レン系やエポキシ系樹脂が多用されている。しかし本発明においては、現状よりは、さらに高い摩擦帯電能が必要である為、ステレン系、エポキシ系、アクリル系では、不十分であった。というのは、ステレン系やエポキシ系樹脂の荷電性を高めるため、前述のごとく樹脂の変性、共重合化や官能基を導入する試みを本発明者等は行なったが、なるほど、帯電能力は高まるが他の物性、特にトナーとしての流動性、吸湿性に悪影響が生じ、特に、官能基の導入によつて、樹脂特性の変動による、高湿環境下でのA-SI感光体表面へのトナー汚染による画像流れが著しく悪くなり、保存安定性も悪く、プロッキング傾向が生じるようになった。

しかるに本発明者等は、現有の樹脂の单なる選択だけでは、全ての要求に満足しうるものはない判断し、多様な樹脂特性を持ちうるポリエステル樹脂に着目し、種々の酸、アルコール成分を変更し、摩擦帯電能力がきわめて高く、トナー中の軟質成分によるA-SI感光体ド

その特徴は、コスト、生産能力及び感光特性の面から実用化可能である薄膜A-SI感光体を用い、その実用化の障害である、低電位現象及びドラム表面のコロナ劣化やトナー付着による、高湿環境下での画像流れを、本発明のポリエステル系結着樹脂を用いたトナーにより克服した画像形成法である。

一般にポリエステル系樹脂は、ステレン系、オレフィン系などよりは高い負帯電能力を有しております、成分としての酸、アルコールを適時、必要に応じて選べるため、多様な樹脂特性、帯電特性、機械特性を持っているものが合成可能である。本発明に用いられる結着樹脂は、酸及びアルコール成分の種類、混合比を特別に選択したポリエステル樹脂である。普通、電子写真用トナーの結着樹脂としては、摩擦帯電性としては摩擦帯電列の中でも中位であるが、他の諸特性、たとえば、トナー流動性、定着特性、トナー製造時における粉碎性、環境特性など電子写真特性全般にわたって、ほぼ満足しうるステ

ム表面への汚染の少なく、トナー流動性や機械強度など十分満足しうる結着樹脂を検討した結果、本発明に到達したものである。

以下に本発明の方法について図面を参照しながら説明する。

第1図は本発明に係る画像形成法が適用可能な複写装置又は記録装置の一例の概略的な構成を示すものであり、勿論これに限定されない。

1は潜像(静電像)保持体に相当し、光導電層を含む感光体ドラムであり、ドラム状に限らずシート状、ベルト状のものも可能である。2は周知の感光化帯電装置、3は原稿像、又は光像、或いは画像信号により変調された光ビーム等を投影する光像照射装置である。これにより感光体1に静電像を形成する。4は現像装置であり、トナー保持部材4aを有していてこれにより感光体1上の静電像に従つたトナー粒子頭画像を形成する。5は斯かるトナー像を転写材6に転写する装置である。尚、転写性向上のため転写前にあらかじめ頭画像に、コロナ放電

等により電荷を付与する場合もある。又、感光体1上の静電像を一旦別の像保持体に移し、これを現像装置4により顕画像とする、所謂静電像転写方式を採用することも可能である。7はトナー像を被転写部材6に定着するための定着装置であり、加熱加圧手段を有する少なくとも2本のローラーから成っている。8は転写後の感光体1上の残留トナーを清掃除去し、感光体1の再使用のためのクリーニング装置である。

以下に本発明の方法に適用する電子写真法の各工程について説明する。

まず、電気的潜像の形成工程に用いる電子写真感光体は、A-Si感光体を用いる。本発明に用いられるA-Si感光体は、基板上に、光導電層として5~20μ、好ましくは10~18μのA-Si層を有するものである。この時必要に応じて、その特性を実用に適合させるため、水素、酸素、ホウ酸、窒素、リン、その他の元素を単独または複合してA-Si形成時に導入し、新たな特性を付与しても良い。また

速度を調節することにより、トナー層の裏層速度及び好ましくは内部速度が静電像保持面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となる様にする。ドクターブレード10として鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよいし、ブレードに代えて他のトナーコーティング方式を用いててもよい。また、現像部において、トナー保持部材と静電保持面との間で交流バイアスを印加してもよい。本発明に係わる現像工程については、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報などに詳述されている。

本発明において、トナー用接着樹脂としてのポリエステル樹脂のガラス転移点(T_g)は50~70°Cが好ましく、よりこのましくは、55~65°Cである。 $T_g = 50°C$ 以下のポリエステル樹脂は、軟質成分、換言すれば低分子量成分が多く含まれるため、連続耐久中、徐々に軟質成分が感光ドラム面に移行し、最終的にドラム上へのトナー付着を引き起こしやすく、

A-Si感光体の構成としてA-Si層の下部に、電荷注入防止層をもうけ、基板からの電荷の進入を防ぐことも出来る。

次に、本発明で用いる現像工程について具体的な例を挙げて説明する。第2図に本発明で用いる現像工程の1実施形態が断面図で示される。同図において潜像保持面1が矢印方向に動くと、多極永久磁石9は回転しないように固定されているので、トナー保持部材(スリープ)である非磁性円筒4bを潜像保持面1と同方向に回転することにより、現像剤容器12から送られる一成分絶縁性磁性トナー11を非磁性円筒面上に塗布しあつ円筒面とトナー粒子との摩擦によって、トナー粒子に静電像電荷と逆極性の荷電を与える。さらに鉄製のドクターブレード10を円筒表面に近接して(間隔50μ~500μ)、多極永久磁石9の一つの磁極(図示ではS極)位置に対向して配置することにより、トナー層の厚さを薄く(30μ~300μ)且つ均一に規制する。この円筒4bの回転

また保存中にプロッキングの不安もある。又70°C以上ではトナーが硬質になり定着に多大のエネルギーと時間を必要となり、実用上極めて困難となる。一般にポリエステル樹脂は酸とアルコールの適当な組合せにより、脱水縮重合反応を経て得られるため、この反応終了後、得られたポリエステル樹脂中には必ず、遊離の酸又は重合体末端に酸点を有しており、重合反応中に完全にこれらを除くことはできない。樹脂中のこれら遊離酸及び重合体末端の酸点は、空気中の水分と水和しやすいため、ポリエステル樹脂の吸湿量に関連し、特に上記樹脂を用いたトナーの高湿特性に直接影響を及ぼすものである。重合体中の遊離酸や重合体末端の酸点は通常の酸価測定法によって定量しうるが求められた酸価が大きければ、大きいほどその重合体が吸湿しやすいと考えられる。又、同時に測定できる水酸基価は酸価と対をなすものと考えられ、やはり水酸基価の値の低いものほど水分吸湿は少ない。

これらにより、ポリエステル樹脂は、高湿度環境下での画像流れを極力抑制するためには、必然的に酸価及び水酸基価は、低くしなければならない。しかし、これらの重合体中の極性基は、前述のごとく摩擦帶電性に大きく寄与するため、高湿特性を悪化させない限り導入する必要がある。本発明において、ポリエステル樹脂は、湿度特性及び帶電特性を満足する範囲として酸価の水酸基価に対する割合が0.2~0.8であることが必要であることが見い出された。

又、酸価は3~50、より好ましくは4~35であるものが本発明のポリエステル樹脂に適当である。

同時に、本発明のポリエステル樹脂を用いたトナーの耐高湿特性の維持の為その水分吸湿量は5000PPM以下であることが必要である。出来るだけ、耐湿特性の良好なポリエステル樹脂を選択しても、そのトナーの構成成分である、着色剤、流動助剤、荷電制御剤等が湿度に対し悪影響を及ぼすものであれば、実用上の

ルボン酸及びこれらのエステル化物等が等しく使用可能である。又、ジカルボン酸類のうち40モル%未満の範囲であれば脂肪族系のジカルボン酸を混合可能であり、その例としては、フマル酸、マレイン酸、こはく酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、グルタル酸およびこれらの酸の無水物等が使用可能である。

エーテル化ジフェノールとして使用可能なものは、ポリオキシスチレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリヒドロキシブチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロバン、ポリオキシプロピレン(3)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ポリオキシエチレン(2)-2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル、2',3',6'-トリクロロ-4'-ヒドロキシフェニルメタン、ポリオキシプロピレン(3)-2-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル、4-ヒド

問題を残すことになる。そのため本発明のトナーの水分吸湿量は5000PPM以下、好ましくは30~4000PPM、より好ましくは、40~3000PPMである。

本発明において、トナー用接着樹脂としてのポリエステル樹脂は、それを構成する酸成分とアルコール成分のうち、酸成分としては、フタル酸類で代表されるジカルボン酸類及びポリカルボン酸を主体として、またアルコール成分としてエーテル化ジフェノール混合物を主体とする構成からなるものである。

特にエーテル化ジフェノールはおもに、プロポキシ化ビスフェノールからなり、一部エトキシ化ビスフェノールを混合したものである。さらに、これら以外、特別成分として、アルキル置換したジカルボン酸、ジオールを含む。

ここでポリエステルの主要構成原料となるフタル酸系ジカルボン酸類としては1,2-ベンゼンジカルボン酸及びその無水物、1,3-ベンゼンジカルボン酸、1,4-ベンゼンカ

ロキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(2,5)-p,p-ビスフェノール、ポリオキシブチレン(4)ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ポリオキシスチレン(7)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ポリオキシベンチレン(3)-2,2-ビス(2,6-ジアイオド-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

エーテル化ジフェノールの一群はエーテル化ビスフェノールである。好ましい群のエーテル化ビスフェノールはエトキシ化またはプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール1モル当たり2ないし3モルのオキシエチレン又はオキシプロピレンを有し、Rとしてプロピレン又はスルホン基をもつものである。この群の例はポリオキシエチレン(2,5)-ビス(2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ポリオキシプロピレン(3)-2,2-ビス

(2, 6-ジフルオロー-4-ヒドロキシフェニル) プロパンおよびポリオキシエチレン(1, 5)-ポリオキシプロピレン(1, 0)-ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホンである。

上式によって特徴づけられる群に入るエーテル化ビスフェノールの他の好ましい群は、ポリオキシプロピレン-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパンおよびポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ、2, 6-ジクロロフェニル) プロパン(ビスフェノール1モル当りオキシアルキレン単位数が2.1ないし2.5である) である。

3価以上のポリカルボン酸としては、そのエステルも含め1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレンカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘ

トリオール、エリトロ1, 2, 3-ブタントリオールおよびトレオ1, 2, 3-ブタントリオールである。ポリオールのうち、少なくとも60モル%がグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールから選ばれたものであるとより好ましい。

又、これらの3価以上のポリカルボン酸又は/およびポリオールは酸又は/およびアルコール成分中40モル%を超えてはならない。

また、アルキル置換ジカルボン酸としては炭素数が6~18のアルキル基が置換されたコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物等があげられ、アルキルの炭素数が多いものほど少量の添加で有効な摩擦帶電能力が得られる。作用が強すぎるとトナーの荷電が大きくなりすぎ、転写時に問題が発生するのでその量は前記の範囲を厳密に守る必要がある。

アルキル置換ジオールとしては炭素数6~18のアルキル基が置換されたグリコール類が等しく使用可能であり、特にエチレングリコ-

キサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル) メタン、1, 2, 7, 8-オクタントラカルボン酸等が使用可能である。ポリカルボン酸のうち少なくとも60モル%がトリメリット酸、ピロメリット酸及びそれらの無水物から選ばれたものであるとより好ましい。

又3価以上のポリオールとしては、炭素原子3ないし12個およびヒドロキシル基3ないし9個を含有するポリヒドロキシ化合物が適用できる。ポリヒドロキシ化合物の好ましい群は、糖アルコール類およびそれらの無水物である。これらのポリヒドロキシ化合物の例は、ソルビトール、1, 2, 5, 6-ヘキサンテトロール、グリセリン、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、キシリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタン

ルが好ましい。アルキル置換ジカルボン酸と同様の作用効果をもつ。

本発明で用いるトナーに使用可能な荷電制御剤としては2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体類があげられる。有効な金属種としてはAl, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn等の多価性のものがあげられる。有機金属化合物としては上記金属のカルボン酸塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としては、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、鉄(II)アセチルアセトナート、3, 5-ジターシヤリーブチルステアリン酸クロム、3, 5-ジターシヤリーブチルサリチル酸クロム等があり、特にアセチルアセトン金属錯体、サリチル酸系金属

塩が好ましい。その添加量は摩擦帶電性に悪影響をさける為に、バインダー樹脂に対して4重量%を越えてはならないし、又0.2%以下では実質的な効果が消失する。

又、本発明の性能を損なわない範囲、すなわちバインダー樹脂中40重量%以下で公知の熱可塑性樹脂、例えば本発明外のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、キシレン樹脂、ブチラール樹脂等を混合又は变成により使用しても良い。これら公知の熱可塑性樹脂の配合量はトナー用バインダー中20重量%を越えないことがより好ましい。これらの熱可塑性樹脂の中ではスチレン-アクリル系樹脂が好ましい。

本発明のトナーに用いる着色材としては、公知のものがすべて使用でき、例えば、カーボンプラック、鉄黒、ニグロシン、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンブルーなどがある。

さらに潜像保持体上の残余のトナーはブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、磁気ブラシクリーニングなどの公知の方法によって除去される。

一方、被転写部材上の転写画像は、加圧加熱ロール方法、オープンチャンバー法、フラッシュ定着法などの公知の方法によって定着される。

本発明における酸価とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数で表わしたものという。また水酸基価とは、試料1gを規定の方法によってアセチル化するときに水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数を示す。その測定方法としては、基準油脂分析試験法（日本油脂化学協会編）に準拠する。

トナー中の水分吸湿量測定は次の方法に基づく。トナーを100ccのポリコップに10g精秤し、32.5°C、85%RHの環境下に一夜放置する。次いで、放置後のトナーをカル

また本発明のトナーを磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめてよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物がある。酸化鉄系磁性体を着色剤として用いる時には、トナー中に20~80重量%含有するのが良い。

さらに本発明のトナーは必要に応じて鉄粉、ガラスピース、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリアー粒子と混合されて電気的潜像の現像剤として用いられる。

また粉体の自由流動性改良の目的で疏水性コロイド状シリカ微粉末やトナー固着防止のために酸化セリウムなどの研磨剤微粒子と混合して用いることもできる。

現像工程で得られた現像画像は、コロナ転写、バイアスロール転写などの静電転写方式を用いて紙などの被転写材へ転写される。

フイシャー水分計によって測定し、水分吸湿量を求める。

以下、樹脂製造例、実施例、比較例をもって具体的に本発明を説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。なお使用部数はすべて重量部である。

(製造例1)

ポリオキシプロピレン(2,5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン600部を四つロフラスコに入れ攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置いた。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を50~60°Cになる様にした時点で、テレフタル酸(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの2当量)135部、C₁₂のアルキル基を置換したコハク酸(C₁₆H₃₀O₄)77部、トリメリト酸38部を加えてヒドロキシル基1当量に対しカルボキシル基0.9当量になる様にした。この混合物系を210°Cに加热攪拌した。反応水を除去しつつ、約5時間経過した後反応の終点を見るべく1時

間毎に酸価測定によって反応を追跡した。酸価が約20になった時点で反応物を室温に冷却した。この時の水酸基価は38であり、DSC測定によるガラス転移点は62.0°Cであった。

(製造例2)

製造例1と同様の方式に従いポリオキシプロピレン(2,5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン610部をフラスコに入れ、窒素置換及び50°C加熱を行なった。これにイソフタル酸120部、C12のアルキル基で置換したコハク酸77部、トリメリト酸38部を添加し、これら混合物を210°Cに加熱攪拌し反応させ、反応終了後室温に冷却した。

(製造例3)

製造例1と同様の方式に従いポリオキシプロピレン(2,5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン500部をフラスコに入れ、窒素置換及び50°C加熱を行なった。これにテレフタル酸108部、アジピン酸24部、C12のアルキル基で置換したコハク酸77部を添加し、これら混合物を210°Cに加熱攪拌して反応させた。反応終了後室温に冷却した。

均粒径約8μのトナーとした。このトナー15部を85部のキャリアー鉄粉と混合し、2成分現像剤とした。このトナーの水分吸湿量は1315PPMであった。

次いで、基板上に膜厚15μより成るA-SI光導電層をそなえた感光ドラムを具備した、NP-5000改造機を用い、前記の現像剤により、画質及び高溫高湿(35°C, 85%RH)下で繰り返し複写による耐久試験を行なった。その結果、初期画像は濃度も十分あり、階調性にすぐれた、鮮明なものであった。また10万枚時の耐久画像も初期と変わらない、良好な画像濃度を有するカブリのないものであった。画像上では画像流れはまったくみられず、耐久試験後、複写装置よりとり出したA-SI感光体の表面観察でもトナー汚染はなかった。

ちなみに、本実施例におけるA-SI感光体の表面暗電位は350V、明電位は70Vであった。

ブローオフ法による、現像剤の電荷量は-35

表 1

製造ポリエステル樹脂の酸価／水酸基価及びガラス転移点

| 製造例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|------|------|------|------|------|
| 酸化 水酸価 | 0.53 | 0.34 | 0.79 | 0.48 | 0.37 |
| ガラス転移点(°C) | 62 | 58 | 52 | 68 | 66 |

(実施例1)

| | |
|---------------|------|
| 製造例1のポリエステル樹脂 | 100部 |
| アセチルアセトン鉄 | 2部 |
| カーボンブラック | 8部 |

上記からなる混合物をロールミルで加熱混練した。これを放冷した後、カツターミルで粗碎物とし超音速ジェットミルにより微粉碎し、平

$\mu\text{C/g}$ でありかなり高いものであった。

(実施例 2)

| | |
|-----------------|------|
| 製造例 3 のポリエスチル樹脂 | 100部 |
| 3,5-ジターシヤリーブチル | |
| サリチル酸クロム | 3部 |
| マグネットイト | 60部 |

上記からなる混合物を常法に従って、平均粒径 1.0 μ であり、水分吸湿量 2431 PPM の一成分磁性トナーを得た。

これを用いて以下のようにして画出し評価を行なった。

アルミ基板上に 1.0 μ の電荷注入防止層を持ち、さらに膜厚 2.0 μ を有し、ホウ素を導入した A-Si 光導電層を持った 3 層からなる A-Si 感光ドラムの表面に、ドラムの線表面速度 168 mm/sec で +6 KV のコロナ放電により一様に帯電を行ない、次いで原画像照射を行ない、感光体表面に潜像を形成した。第 2 図に示すようなスリープ径 5.0 mm 、スリープ表面磁束密度 700 ガウス、鉄製穂切りブレー

(実施例 4)

酸素、水素を導入した膜厚 1.2 μ の A-Si 光導電層を持った感光ドラムを用いることを除いては、実施例 1 と同様に行なったところ、良好な画像濃度が得られた。

(実施例 5)

製造例 1 のポリエスチル樹脂を用い、基板上に電荷注入防止層、1.5 μ の A-Si 光導電層の 3 層構造を持った感光ドラムを使用して、実施例 2 と同様に評価試験を行なったが、初期及び耐久画像も充分な画像濃度を持つ鮮明なものであった。

(比較例)

エポキシ樹脂を用いることを除いては、実施例 2 と同様に行なった処、初期は良好な濃度を有する画像であったが、耐久 8000 枚以降、暫時画像濃度が低下傾向を示し同時に画像流れが発生しはじめ、2 万枚で、0.83 で画質も劣悪となり実用上不可と判断されるものであった。

表 2 に本発明の実施例、比較例について、高

ドアルミニウム製スリープ間距離 0.2 mm の現像器を A-Si 感光ドラム表面とスリープ間距離 0.25 mm に設定して前記現像剤を用いて現像した。次いで転写紙の背面より +7 KV の直流コロナを照射しつつ潜像を転写し、さらに加熱ローラー間を通して定着した。

その結果、カブリのない鮮明な高濃度をもつ画像（画像濃度 1.42）が得られた。高温高湿（35°C, 85% RH）にしたが、殆んど変化のない画像が得られた。その時の画像濃度は約 1.42 であった。また引き続いて 10 万枚のランニングテストを行なったが、良好な画像流れのない画像（濃度 1.40）が得られた。

(実施例 3)

製造例 2 のポリエスチル樹脂を用いることを除いては、実施例 1 と同様に行なったところ、ドラム面へのトナー付着もなく、画像流れのない良好な画像が得られた。尚、このトナーの水分吸湿量は 1206 PPM であった。

温高湿下（35°C, 85% RH）での初期、2 万枚後の画像濃度、感光ドラムの表面暗電位、トナーの初期帶電量を示す。

帶電量はブローオフ法によって測定したが、一般に 2 成分現像剤の帶電量は、一成分磁性トナーのそれよりは高く、本発明に於いて充分な画像濃度を得るためにには、2 成分系では -20 $\mu\text{C/g}$ 以上、一成分系では、-12.5 $\mu\text{C/g}$ 以上の帶電量が必要であった。



表 2

| | 初期画像 濃度 | 2万枚後 画像濃度 | 感光ドラムの表面電位(V) | トナーの帶電量 ($\mu C/g$) | 備 考 |
|------|------------|--------------|---------------|-----------------------|--------------|
| 実施例1 | 1.36 | 1.31 | 350 | -35.0 (2成分トナー) | 画像流れなし |
| 実施例2 | 1.42 | 1.40 | 365 | -17.5 (1成分トナー) | 画像流れなし |
| 実施例3 | 1.28 | 1.34 | 345 | -23.7 (2成分トナー) | 画像流れなし |
| 実施例4 | 1.35 | 1.40 | 360 | -26.5 (2成分トナー) | 画像流れなし |
| 実施例5 | 1.25 | 1.30 | 330 | -15.3 (1成分トナー) | 画像流れなし |
| 比較例 | 1.10 | 0.83 | 350 | - 9.4 (2成分トナー) | 画像流れはなはだしくあり |

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の画像形成方法が適用可能な複写装置の一例を示す概略的な構成図を示し、第2図は、本発明で用いる現像工程の1実施形態の断面図を示す。

- 1 ----- 潜像保持体、
- 4 ----- 現像装置、
- 4 a ----- トナー保持部材、
- 4 b ----- 非磁性円筒、
- 9 ----- マグネットロール、
- 10 ----- ドクターブレード、
- 11 ----- 絶縁性磁性トナー。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸島 優一

